

PATENT PUBLICATION OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-274997

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl.

C30B 29/38

(21)Application number : 2001-078246 (71)Applicant : NIKKO MATERIALS CO LTD

(22)Date of filing : 19.03.2001 (72)Inventor : KAINOSHO TAKASHI
SASAKI SHINICHI

(54) METHOD FOR MANUFACTURING GaN SEMICONDUCTOR CRYSTAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a GaN semiconductor single crystal having few crystal defects with a high yield by using a rare earth 13 (3B) group perovskite substrate showing relatively good lattice matching with the GaN semiconductor crystal.

SOLUTION: In the method of growing the GaN semiconductor crystal by using a rare earth 13 (3B) group perovskite crystal containing one or more kinds of rare earth elements as the substrate, a plane in an off-angle state by 1° to 4° from the (011) plane of the rare earth 13 (3B) perovskite crystal substrate is used as the growing plane.

[Claim(s)]

[Claim 1]In a method of growing up GaN system compound semiconductor crystals by using as a substrate a rare earth 13 (3B) fellows perovskite crystal containing 1 or two or more kinds of rare earth elements, A manufacturing method of GaN system compound semiconductor crystals making into a grown surface a field which carried out the off-angle only 4 degrees from 1 degree from a field (011) of said rare earth 13 (3B) fellows perovskite crystal substrate.

[Claim 2]A manufacturing method of the GaN system compound semiconductor crystals according to claim 1, wherein the directions of said off-angle are the $\langle 100 \rangle$ directions.

[Claim 3]A manufacturing method of the GaN system compound semiconductor crystals according to claim 1 or 2, wherein the above-mentioned rare earth 13 (3B) fellows perovskite crystal used as a substrate is a compound of at least one kind and N of aluminum, Ga, and In among rare earth elements.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of the GaN system compound semiconductor crystals used for manufacture of semiconductor devices, such as a light-emitting device and an electron device.

[0002]

[Description of the Prior Art]GaN system compound semiconductors ($\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ however $0 \leq x, y; x+y \leq 1$), such as GaN, InGaN and AlGaN, and InGaAlN, It is expected as a material of semiconductor devices, such as electron devices, such as a device excellent not only in a light-emitting device but the resistance to environment, and a power device, and is observed as a material applicable in the field of other versatility.

[0003]Since it was difficult to grow up the bulk crystal of a GaN system compound semiconductor conventionally, the substrate which formed single crystal thin films, such as

GaN, for example by the hetero epitaxy to the different-species crystal top, such as sapphire, was used for the above-mentioned electron device.

[0004]However, since lattice mismatching nature was large, the dislocation density of the GaN system compound semiconductor crystals grown up on the sapphire crystal became large, and a sapphire crystal and GaN system compound semiconductor crystals had the problem that a crystal defect will occur. Sapphire had the problem of being easy to become an elevated temperature, when the substrate with which it grew up GaN system compound semiconductor crystals on the sapphire crystal since thermal conductivity was not able to radiate heat easily small was used for the large electron device of power consumption, etc.

[0005]Then, the necessity for the substrate in which thermal conductivity carries out lattice matching to GaN system compound semiconductor crystals greatly increased further, and research of the ELO (Epitaxial lateral overgrowth) method using hydride vapor phase growth (it carries out abbreviated to HVPE hereafter), etc. was advanced quickly. The ELO method is a method of growing up high crystalline GaN system compound semiconductor crystals as a kind of epitaxial growth by the silicon-on-sapphire side which formed the insulator mask, for example on silicon on sapphire, provided the opening in these some masks and was exposed to it here. Since according to this method growth of GaN system compound semiconductor crystals begins from the opening provided in the mask and the growth phase spreads on the mask, the dislocation density under crystal can be stopped small and GaN system compound semiconductor crystals with few crystal defects can be obtained.

[0006]However, since the GaN system compound semiconductor crystals wafer obtained by the ELO method has large heat distortion, When silicon on sapphire tended to be made to estrange by polishing of a wafer manufacturing process and it was going to obtain the GaN system compound semiconductor crystals wafer alone, there was a problem that a GaN system compound semiconductor crystals wafer will be distorted.

[0007]Then, this invention persons proposed the method of growing up a GaN system compound semiconductor by hetero epitaxy by making the {011} side or {101} sides into a grown surface, using a rare earth 13 (3B) fellows perovskite crystal as one of the materials of a different-species crystal substrate (WO 95/No. 27815). {011} sides here or {101} sides express the group of a field equivalent to a field and a field {101} respectively {011}.

[0008]According to the growth art of said point **, NdGaO₃ which is one of the rare earth 13 (3B) fellows perovskites, for example is used as a substrate, When growing up GaN into the {011} side or {101} sides, lattice mismatching becomes very smaller than the case where SiC which is about 1.2% and is used considering lattice mismatching nature as sapphire or its substitute is used as a substrate. Therefore, since the dislocation density under crystal became low, GaN system compound semiconductor crystals with few crystal defects were able to be grown up.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in the growing method of said point **, when growing up GaN system compound semiconductor crystals, generating of the crystal defect by lattice mismatching with a substrate was able to be suppressed, but the crystallized state of the obtained GaN system compound semiconductor crystals might become polycrystal. That is, in the growing method of said point **, there was a problem that a GaN compound semiconductor single crystal suitable for a semiconductor device may be grown up with the sufficient yield.

[0010]This invention aims to let a crystal defect provide the method of manufacturing with the sufficient yield for few GaN system compound semiconductor single crystals by using as a substrate the rare earth 13 (3B) fellows perovskite comparatively improved lattice matching to GaN system compound semiconductor crystals.

[0011]

[Means for Solving the Problem]In a method of this invention being made to achieve the above objects, and growing up GaN system compound semiconductor crystals by using as a substrate a rare earth 13 (3B) fellows perovskite crystal containing 1 or two or more kinds of rare earth elements, It is a manufacturing method of GaN system compound

semiconductor crystals making into a grown surface a field which carried out the off-angle only 4 degrees from 1 degree from a field (011) of said rare earth 13 (3B) follows perovskite crystal substrate.

[0012] Since a rate of single-crystal-izing of GaN system compound semiconductor crystals improves while being able to grow up GaN system compound semiconductor crystals with few crystal defects by this, a GaN system compound semiconductor single crystal suitable for a semiconductor device can be manufactured with a sufficient yield.

[0013] It is good to carry out the direction of said off-angle in the <100> directions desirably. Since a rate of single-crystal-izing of GaN system compound semiconductor crystals becomes high especially by this, a GaN system compound semiconductor single crystal can be manufactured with a sufficient yield.

[0014] The above-mentioned rare earth 13 (3B) follows perovskite crystal used as a substrate is good to make it be a compound of at least one kind and N of aluminum, Ga, and In among rare earth elements. For example, a NdGaO₃ crystal can be used as a rare earth 13 (3B) follows perovskite crystal. As a crystal growth method, the hydride VPE is desirable.

[0015] Below, a process which came to complete this invention is explained.

[0016] First, this invention persons noticed that a crystallized state was polycrystal from some GaN system compound semiconductor crystals obtained by a growing method of GaN system compound semiconductor crystals proposed by said point **. That is, by said grown method method, when growing up GaN system compound semiconductor crystals, were able to suppress generating of a crystal defect by lattice mismatching with a substrate, but. Since a crystallized state of obtained GaN system compound semiconductor crystals may become polycrystal, it became clear that it was difficult to put in practical use as a method of manufacturing GaN compound semiconductor crystals suitable for material of a semiconductor device.

[0017] Then, this invention persons thought that there was room to improve further in said growing method, and repeated research wholeheartedly paying attention to a grown surface of a NdGaO₃ board which is one of the rare earth 13 (3B) follows perovskites that a crystallized state of GaN system compound semiconductor crystals obtained by said growing method should be improved. Specifically by a growing method of said point **, an experiment into which GaN compound semiconductor crystals are grown up by making into a grown surface an off-angle side where only a predetermined angle inclined having made a field into a grown surface just (011) of a NdGaO₃ board from a field (011) was conducted.

[0018] First, an ingot of a NdGaO₃ crystal was sliced and an off-angle side which inclined 1 degree - 6 degrees in the <100> directions from a field and (011) a field just (011) prepared two or more substrates it was made to serve as a grown surface, respectively. And after washing and etching these NdGaO₃ boards, GaN compound semiconductor crystals were grown up by the hydride VPE method.

[0019] A rate of single-crystal-izing at the time of considering it as a grown surface just (011) a field As a result, 50%, A rate of single-crystal-izing at the time of considering it as a grown surface an off-angle side sloping from a field 1 degree (011) 80%, A rate of single-crystal-izing at the time of considering it as a grown surface an off-angle side sloping from a field 2 degrees (011) 90%, A rate of single-crystal-izing at the time of considering it as a grown surface an off-angle side sloping from a field 3 degrees (011) 80%, A rate of single-crystal-izing at the time of considering it as a grown surface an off-angle side sloping from a field 4 degrees (011) 70%, (011) A rate of single-crystal-izing when a rate of single-crystal-izing at the time of making an off-angle side sloping from a field 5 degrees into a grown surface makes a grown surface an off-angle side sloping from a field (011) 6 degrees 50% became 30% (Table 1).

[0020]

[Table 1]

オフアングル	0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°
単結晶化率	5 0 %	8 0 %	9 0 %	8 0 %	7 0 %	5 0 %	3 0 %

[0021]This experiment showed that the direction of the rate of single-crystal-izing which made the grown surface the off-angle side of the NdGaO₃ board sloping in the <100> directions from a field (011) 1 degree - 4 degrees rather than having made a field into a grown surface just (011) improved.

[0022]This invention was made based on the above-mentioned knowledge, and can grow up the GaN compound semiconductor single crystal which fitted the semiconductor device by this method with the sufficient yield.

[0023]Although found out by the experiment into which GaN compound semiconductor crystals are grown up at a NdGaO₃ board, as for this invention, the same effect is acquired also when growing up GaN system compound semiconductor crystals, such as InGaN and AlGaIn, besides GaN compound semiconductor crystals.

[0024]

[Embodiment of the Invention]The case where use a NdGaO₃ crystal as a substrate for the suitable embodiment of this invention hereafter, and GaN compound semiconductor crystals are grown up is explained.

[0025]First, the ingot of NdGaO₃ was sliced in respect of the off-angle inclined [from the field (011)] 2 degrees in the <100> directions, and it was considered as the substrate. At this time, the size of a NdGaO₃ board is a diameter of 50 mm, and thickness was 0.5 mm.

[0026]Next, ultrasonic cleaning was performed for the NdGaO₃ board which carried out mirror polishing for 5 minutes in acetone, and methanol performed ultrasonic cleaning for 5 minutes continuously. Then, natural seasoning was carried out, after blowing by N₂ gas and blowing away a drop. Next, the washed NdGaO₃ board was etched for 5 minutes by sulfuric acid system etchant (phosphoric acid: sulfuric acid =1:3, 80 **).

[0027]Next, GaCl which carried out temperature up of the substrate temperature to 620 **, introducing N₂ gas, and was generated from Ga metal and HCl gas after having arranged this NdGaO₃ board to the predetermined part in a hydride VPE device, NH₃ gas was supplied on the NdGaO₃ board using N₂ carrier gas, and about 100⁻³mm GaN protective layer was formed. Since NdGaO₃ reacts to NH₃ or H₂ at a not less than 800 ** elevated temperature and a neodium compound is generated, In this embodiment, using N₂ as carrier gas, by forming a protective layer at 620 ** low temperature, a neodium compound is not generated and growing temperature is made.

[0028]Next, temperature up of the substrate temperature was carried out to 1000 **, and Ga metal, GaCl generated from HCl gas, and NH₃ gas were supplied on the NdGaO₃ board using N₂ carrier gas. At this time, while a GaCl partial pressure controlled each gas introduction amount so that 4.0x10⁻³atm and NH₃ partial pressure serve as 2.4x10⁻¹atm, the GaN compound semiconductor crystals during 300 minutes were grown up with the growth rate of about 40 micrometer/h.

[0029]Then, it cooled for 90 minutes by the cooling rate at 5.3 ** / min, and thickness obtained the GaN compound semiconductor crystals which are about 200 micrometers.

[0030]The obtained GaN compound semiconductor crystals were single crystals the crystal defect excelled [single crystals] in crystallinity few. When GaN compound semiconductor crystals were produced by the method mentioned above, the rate of single-crystal-izing of GaN compound semiconductor crystals was able to grow up the GaN compound semiconductor single crystal which is not less than 90% and was suitable as a material of a semiconductor device with the sufficient yield.

[0031]Although the invention made by this invention person above was concretely explained based on the embodiment, this invention is not limited to the above-mentioned embodiment. For example, the angle leaned in the <100> directions is not limited to 2 degrees, but can raise the rate of single-crystal-izing like this embodiment by considering it as the range of 1 degree - 4 degrees.

[0032]A GaCl partial pressure as a growing condition 1.0x10⁻³ - 1.0x10⁻² atm, It is desirable for 30 - 100 micrometer/h and growing temperature to be 930-1050 **, and for 1.0x10⁻¹ - 4.0x10⁻¹atm and a growth rate to be [for the cooling rate of NH₃ partial pressure] 4-10 ** / min.

[0033]The same effect can be acquired even if it is not restricted when growing up GaN compound semiconductor crystals, for example, it applies to the growing method of GaN system compound semiconductor crystals, such as InGa_N and AlGa_N. The rare earth 13 (3B) fellows perovskite crystal used as a substrate is not restricted to a NdGaO₃ crystal, but it is thought that what is necessary is just a rare earth 13 (3B) fellows perovskite crystal including at least one kind of aluminum, Ga, and In.

[0034]

[Effect of the Invention]In the method of growing up GaN system compound semiconductor crystals by using as a substrate the rare earth 13 (3B) fellows perovskite crystal containing 1 or two or more kinds of rare earth elements according to this invention, Since the field which carried out the off-angle only 4 degrees from 1 degree was made into the grown surface from the field (011) of said rare earth 13 (3B) fellows perovskite crystal substrate, Since the rate of single-crystal-izing of GaN system compound semiconductor crystals improves while being able to grow up GaN system compound semiconductor crystals with few crystal defects, the effect that a GaN system compound semiconductor single crystal suitable for a semiconductor device can be manufactured with the sufficient yield is done so.

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-274997

(P2002-274997A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int.Cl.⁷

識別符号

F I

データベース (参考)

C 3 0 B 29/38

C 3 0 B 29/38

D 4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-78246 (P2001-78246)

(71) 出願人 59100/860

株式会社日鉱マテリアルズ

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(22) 出願日 平成13年3月19日 (2001.3.19)

(72) 発明者 甲斐花 敬司

埼玉県戸田市新富南3丁目17番35号 株式

会社日鉱マテリアルズ磯原工場戸田分室内

(72) 発明者 佐々木 伸一

埼玉県戸田市新富南3丁目17番35号 株式

会社日鉱マテリアルズ磯原工場戸田分室内

(74) 代理人 100090033

弁理士 荒瀬 博司

Fターム (参考) 4G077 AA03 B515 D805 ED05 ED06

TX01 TX06

(54) 【発明の名称】 GaN系化合物半導体結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 GaN系化合物半導体結晶と比較的よく格子整合する希土類13(3B)族ペロブスカイト基板を用いることにより、結晶欠陥が少ないGaN系化合物半導体単結晶を歩留まりよく製造可能な方法を提供する。

【解決手段】 1または2種類以上の希土類元素を含む希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶を基板としてGaN系化合物半導体結晶を成長させる方法において、前記希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶基板の(011)面から1°から4°だけオフアングルさせた面を成長面とするようにした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1または2種類以上の希土類元素を含む希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶を基板としてGa₂N系化合物半導体結晶を成長させる方法において、前記希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶基板の(011)面から1°から4°だけオフアングルさせた面を成長面とすることを特徴とするGa₂N系化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項2】 前記オフアングルの方向は、<100>方向であることを特徴とする請求項1に記載のGa₂N系化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項3】 基板として用いられる上記希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶は、希土類元素のうちAl, Ga, Inの少なくとも1種類とNとの化合物であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のGa₂N系化合物半導体結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光デバイス、電子デバイスなどの半導体デバイスの製造に用いられるGa₂N系化合物半導体結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】Ga₂N、InGa₂N、AlGa₂N、InGaAlN等のGa₂N系化合物半導体(In_xGa_yAl_{1-x-y}N、但し0≦x, y: x+y≦1)は、発光デバイスのみでなく、耐環境性に優れたデバイス、パワーデバイスなどの電子デバイス等の半導体デバイスの材料として期待され、またその他種々の分野で応用可能な材料として注目されている。

【0003】従来、Ga₂N系化合物半導体のバルク結晶を成長させるのは困難であったため、上記電子デバイスには、例えばサファイア等の異種結晶上へのヘテロエピタキシーによってGa₂N等の薄膜単結晶を形成した基板が用いられていた。

【0004】ところが、サファイア結晶とGa₂N系化合物半導体結晶とは格子不整合性が大きいので、サファイア結晶上に成長させたGa₂N系化合物半導体結晶の転位密度が大きくなり結晶欠陥が発生してしまうという問題があった。さらに、サファイアは熱伝導率が小さく放熱に不利なので、サファイア結晶上にGa₂N系化合物半導体結晶を成長させた基板を消費電力の大きい電子デバイス等に用いると高温になりやすいという問題があった。

【0005】そこで、熱伝導率が大きくGa₂N系化合物半導体結晶と格子整合する基板の必要性が一層高まり、ハイドライド気相成長法(以下、HVPEと略す)を利用したELO(Epitaxial lateral overgrowth)法等の研究が急速に進められた。ここでELO法とは、例えばサファイア基板上に絶縁体マスクを形成し、該マスクの一部に開口部を設けて露出したサファイア基板面をエピタキシャル成長の種として結晶性の高いGa₂N系化合

物半導体結晶を成長させる方法である。この方法によれば、マスクに設けられた開口部からGa₂N系化合物半導体結晶の成長が始まりマスク上に成長層が広がっていくので、結晶中の転位密度を小さく抑えることができ、結晶欠陥の少ないGa₂N系化合物半導体結晶を得ることができる。

【0006】しかし、ELO法により得られたGa₂N系化合物半導体結晶ウェハは熱歪が大きいため、ウェハ製造工程のポリッシングによりサファイア基板を離間させてGa₂N系化合物半導体結晶ウェハを単体で得ようとするGa₂N系化合物半導体結晶ウェハが歪んでしまうという問題があった。

【0007】そこで本発明者等は、異種結晶基板の材料の一つとして希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶を用い、且つその{011}面または{101}面を成長面としてGa₂N系化合物半導体ヘテロエピタキシーによって成長させる方法を提案した(WO95/27815号)。なお、ここでの{011}面または{101}面とは、それぞれ(011)面、(101)面と等価な組を表す。

【0008】前記先願の成長技術によれば、例えば希土類13(3B)族ペロブスカイトの一つであるNdGaO₃を基板として、その{011}面または{101}面にGa₂Nを成長させる場合、格子不整合は1.2%程度であり格子不整合性をサファイアやその代替品として用いられるSiCを基板とした場合よりも極めて小さくなる。よって、結晶中の転位密度が低くなるので結晶欠陥の少ないGa₂N系化合物半導体結晶を成長させることができた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記先願の成長方法では、Ga₂N系化合物半導体結晶を成長させる際に基板との格子不整合による結晶欠陥の発生を抑えることができたが、得られたGa₂N系化合物半導体結晶の結晶状態が多結晶になってしまうこともあった。すなわち、前記先願の成長方法では半導体デバイスに適したGa₂N化合物半導体単結晶を歩留まりよく成長させることができない場合があるという問題があった。

【0010】本発明は、Ga₂N系化合物半導体結晶と比較的に格子整合する希土類13(3B)族ペロブスカイトを基板として用いることにより、結晶欠陥が少ないGa₂N系化合物半導体単結晶を歩留まりよく製造可能な方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するためになされたものであり、1または2種類以上の希土類元素を含む希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶を基板としてGa₂N系化合物半導体結晶を成長させる方法において、前記希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶基板の(011)面から1°から4°だけオ

フアングルさせた面を成長面とすることを特徴とするGaN系化合物半導体結晶の製造方法である。

【0012】これにより、結晶欠陥が少ないGaN系化合物半導体結晶を成長させることができるとともに、GaN系化合物半導体結晶の単結晶化率が向上するので、半導体デバイスに適したGaN系化合物半導体単結晶を歩留まりよく製造することができる。

【0013】また、望ましくは前記オフアングルの方向を<100>方向にするとよい。これにより、GaN系化合物半導体結晶の単結晶化率が特に高くなるので、GaN系化合物半導体単結晶を歩留まりよく製造することができる。

【0014】また、基板として用いられる上記希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶は、希土類元素のうちAl、Ga、Inの少なくとも1種類とNとの化合物であるようにするとよい。例えば、希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶として、NdGaO₃結晶を利用することができる。また、結晶成長方法としてはハイドライドVPEが望ましい。

【0015】以下に、本発明を完成するに至った過程について説明する。

【0016】まず、本発明者等は前記先願で提案したGaN系化合物半導体結晶の成長方法により得られたGaN系化合物半導体結晶の中には、結晶状態が多結晶になっているものがあることに気付いた。つまり、前記成長方法ではGaN系化合物半導体結晶を成長させる際に基板との格子不整合による結晶欠陥の発生を抑えることができたが、得られるGaN系化合物半導体結晶の結晶状態が多結晶になる場合があるため、半導体デバイスの材料に適したGaN系化合物半導体結晶を製造する方法として実用化することは困難であることが判明した。

オフアングル	0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°
単結晶化率	50%	80%	90%	80%	70%	50%	30%

【0021】この実験より、NdGaO₃基板の(011)ジャスト面を成長面とするよりも、(011)面から<100>方向に1°~4°傾斜したオフアングル面を成長面とした方が単結晶化率が向上することが分かった。

【0022】本発明は上記知見に基づいてなされたもので、この方法により半導体デバイスに適したGaN化合物半導体単結晶を歩留まりよく成長させることができる。

【0023】なお、本発明は、NdGaO₃基板にGaN化合物半導体結晶を成長させる実験により見出されたものであるが、GaN化合物半導体結晶以外にも、InGaIn、AlGaIn等のGaN系化合物半導体結晶を成長させた場合も同様の効果を得られる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態

【0017】そこで、本発明者等は前記成長方法にはさらに改良する余地があると考え、前記成長方法により得られるGaN系化合物半導体結晶の結晶状態を改善すべく希土類13(3B)族ペロブスカイトの一つであるNdGaO₃基板の成長面に着目して就意研究を重ねた。

具体的には、前記先願の成長方法ではNdGaO₃基板の(011)ジャスト面を成長面としていたのを、(011)面から所定の角度だけ傾斜したオフアングル面を成長面としてGaN化合物半導体結晶を成長させる実験を行った。

【0018】まず、NdGaO₃結晶のインゴットをスライスし、(011)ジャスト面および(011)面から<100>方向に1°~6°傾斜したオフアングル面が成長面となるようにした基板をそれぞれ複数用意した。そして、これらのNdGaO₃基板を洗浄してエッチングした後、ハイドライドVPE法によりGaN化合物半導体結晶を成長させた。

【0019】その結果、(011)ジャスト面を成長面とした場合の単結晶化率は50%、(011)面から1°傾斜したオフアングル面を成長面とした場合の単結晶化率は80%、(011)面から2°傾斜したオフアングル面を成長面とした場合の単結晶化率は90%、(011)面から3°傾斜したオフアングル面を成長面とした場合の単結晶化率は80%、(011)面から4°傾斜したオフアングル面を成長面とした場合の単結晶化率は70%、(011)面から5°傾斜したオフアングル面を成長面とした場合の単結晶化率は50%、(011)面から6°傾斜したオフアングル面を成長面とした場合の単結晶化率は30%となった(表1)。

【0020】

【表1】

を、NdGaO₃結晶を基板としてGaN化合物半導体結晶を成長させる場合について説明する。

【0025】まず、NdGaO₃のインゴットを(011)面から<100>方向に2°傾斜したオフアングル面でスライスして基板とした。このとき、NdGaO₃基板の大きさは50mm径で、厚さは0.5mmとした。

【0026】次に、鏡面研磨したNdGaO₃基板をアセトン中で5分間超音波洗浄を行い、続けてメタノールで5分間超音波洗浄を行った。その後、N₂ガスでブローして液滴を吹き飛ばしてから自然乾燥させた。次に、洗浄したNdGaO₃基板を硫酸系エッチャント(硫酸：硫酸=1：3、80℃)で5分間エッチングした。

【0027】次に、このNdGaO₃基板をハイドライドVPE装置内の所定の部位に配置した後、N₂ガスを導入しながら基板温度を620℃まで昇温し、GaメタルとHClガスから生成されたGaClと、NH₃ガス

とを N_2 キャリアガスを用いて $NdGaO_3$ 基板上に供給し、約 100nm の GaN 保護層を形成した。 $NdGaO_3$ は 800°C 以上の高温で NH_3 や H_2 と反応してネオジウム化合物を生成してしまうので、本実施形態ではキャリアガスとして N_2 を用い、成長温度を 620°C の低温で保護層を形成することによりネオジウム化合物が生成されないようにしている。

【0028】次に、基板温度を 1000°C に昇温し、 Ga メタルと HCl ガスから生成された $GaCl$ と、 NH_3 ガスとを N_2 キャリアガスを用いて $NdGaO_3$ 基板上に供給した。このとき、 $GaCl$ 分圧が $4.0 \times 10^{-3}\text{atm}$ 、 NH_3 分圧が $2.4 \times 10^{-1}\text{atm}$ となるようにそれぞれのガス導入量を制御しながら約 $40\mu\text{m/h}$ の成長速度で 300 分間 GaN 化合物半導体結晶を成長させた。

【0029】その後、冷却速度 $5.3^\circ\text{C}/\text{min}$ で 90 分間冷却して膜厚が約 $200\mu\text{m}$ の GaN 化合物半導体結晶を得た。

【0030】得られた GaN 化合物半導体結晶は、結晶欠陥が少なく結晶性に優れた単結晶であった。また、上述した方法により GaN 化合物半導体結晶を作製した場合、 GaN 化合物半導体結晶の単結晶化率は 90% 以上であり、半導体デバイスの材料として適した GaN 化合物半導体単結晶を歩留まりよく成長させることができた。

【0031】以上本発明者によってなされた発明を実施形態に基づき具体的に説明したが、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。例えば、 $<100>$ 方向に傾ける角度は 2° に限定されず、 $1^\circ \sim 4^\circ$ の範囲

とすることにより本実施形態と同様に単結晶化率を向上させることができる。

【0032】また、成長条件としては、 $GaCl$ 分圧が $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2}\text{atm}$ 、 NH_3 分圧が $1.0 \times 10^{-1} \sim 4.0 \times 10^{-1}\text{atm}$ 、成長速度が $30 \sim 100\mu\text{m/h}$ 、成長温度が $930 \sim 1050^\circ\text{C}$ 、冷却速度が $4 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ であることが望ましい。

【0033】また、 GaN 化合物半導体結晶を成長させる場合に制限されず、例えば、 $InGaN$ 、 $AlGaIn$ 等の GaN 系化合物半導体結晶の成長方法に適用しても同様の効果を得ることができる。また、基板として用いられる希土類 $13(3B)$ 族ペロブスカイト結晶は $NdGaO_3$ 結晶に制限されず、 Al 、 Ga 、 In の少なくとも1種類を含む希土類 $13(3B)$ 族ペロブスカイト結晶であればよいと考えられる。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、1または2種類以上の希土類元素を含む希土類 $13(3B)$ 族ペロブスカイト結晶を基板として GaN 系化合物半導体結晶を成長させる方法において、前記希土類 $13(3B)$ 族ペロブスカイト結晶基板の (011) 面から 1° から 4° だけオフアングルさせた面を成長面としたので、結晶欠陥が少ない GaN 系化合物半導体結晶を成長させることができる。また、 GaN 系化合物半導体結晶の単結晶化率が向上するので、半導体デバイスに適した GaN 系化合物半導体単結晶を歩留まりよく製造することができるという効果を奏する。